

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Volker SCHLIEPHAKE, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: PREPARATION OF AT LEAST ONE ORGANIC COMPOUND BY HETEROGENEOUSLY  
CATALYZED PARTIAL GAS-PHASE OXIDATION

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	102 59 023.0	December 16, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

(B) Application Serial No.(s)  
 are submitted herewith  
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618  
C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 59 023.0

**Anmeldetag:** 16. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF AG, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung wenigstens einer organischen Verbindung durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation

**IPC:** C 07 B, C 07 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 1. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "R. Stenzel", is placed above a typed name.

Letzang

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wenigstens einer organischen Verbindung durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation wenigstens einer organischen Vorläuferverbindung in einem mit Katalysator beschickten Reaktor, bei dem wenigstens eine Teilmenge der Bestandteile des Reaktionsgasausgangsgemisches mittels eines Verdichters von einem niederen Anfangsdruck auf einen höheren Enddruck gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdichter ein Radialverdichter verwendet wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Teilmenge Luft umfaßt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Teilmenge wenigstens eine, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisende chemische Verbindung enthält.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisende chemische Verbindung ein Mitglied aus der Gruppe umfassend Acrolein, Methacrolein, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril und Methacrylnitril ist.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation die Partialoxidation von Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure oder die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation die Partialoxidation von Propan zu Acrylsäure ist.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation eine partielle Ammonoxidation ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Teilmenge Kreisgas umfaßt.

Verfahren zur Herstellung wenigstens einer organischen Verbindung durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation

#### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wenigstens einer organischen Verbindung durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von wenigstens einer organischen Vorläuferverbindung in einem mit Katalysator beschickten Reaktor, bei dem wenigstens eine Teilmenge der Bestandteile des Reaktionsgasausgangsgemisches mittels eines Verdichters von einem niederen Anfangsdruck auf einen höheren Enddruck gebracht wird.

10

Unter einer vollständigen Oxidation einer organischen Verbindung mit molekularem Sauerstoff wird hier verstanden, dass die organische Verbindung unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff so umgesetzt wird, dass der in der organischen Verbindung insgesamt enthalte-

15

ne Kohlenstoff in Oxide des Kohlenstoffs und der in der organischen Verbindung insgesamt enthaltene Wasserstoff in Oxide des Wasserstoffs umgewandelt wird. Alle davon verschiedenen Umsetzungen einer organischen Verbindung unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff werden hier als Partialoxidation einer organischen Verbindung zusammengefasst.

20

Im besonderen sollen hier unter Partialoxidationen solche Umsetzungen organischer Verbindungen unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff verstanden werden, bei denen die partiell zu oxidierende organische Verbindung nach beendeter Umsetzung wenigstens ein Sauerstoffatom mehr chemisch gebunden enthält als vor Durchführung der Partialoxidation.

25

Als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung soll hier eine chemische Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen verstanden werden, die im Molekül entweder singulär, von anderen Mehrfachbindungen isoliert oder zu anderen Mehrfachbindungen konjugiert oder anniliert sein kann.

30

Unter den Bedingungen der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation sich im wesentlichen inert verhaltende Verdünnungsgase sollen in dieser Schrift insbesondere solche Verdünnungsgase sein, deren Bestandteile unter den Bedingungen der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation – jeder Bestandteil für sich betrachtet – zu mehr als 95 mol.-%, vorzugsweise zu mehr als 99 mol.-%, unverändert erhalten bleiben.

35

Es ist allgemein bekannt, dass durch heterogen katalysierte partielle Oxidation verschiedener organischer Vorläuferverbindungen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase zahlreiche Grundchemikalien erzeugt werden können.

Beispielhaft genannt seien die Umsetzung von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid, die Umsetzung von Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure (vgl. z.B. DE-A 2351151), die Umsetzung von tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan, iso-Butyraldehyd oder dem Methylether des tert.-Butanols zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure (vgl. z.B. DE-A 2526238, EP-A 92097, EP-A 58927, DE-5 A 4132263, DE-A 4132684 und DE-A 4022212), die Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure, die Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure (vgl. z.B. DE-A 2526238), die Umsetzung von Butadien zu Maleinsäureanhydrid (vgl. z.B. die DE-A 2106796 und die DE-A 1624921), die Umsetzung von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid (vgl. z.B. GB-A 1464198 und GB-A 1291354), die Umsetzung von Ethylen zu Ethylenoxid oder von Propylen zu Propylenoxid (vgl. z.B. DE-10 AS 1254137, DE-A 2159346, EP-A 372972, WO 89/0710, DE-A 4311608 und Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, 17. Auflage (1973), Hirzel Verlag Stuttgart, S. 261), die Umsetzung von Propylen und/oder Acrolein zu Acrylnitril (vgl. z.B. DE-A 2351151), die Umsetzung von iso-Buten und/oder Methacrolein zu Methacrylnitril (d.h., der Begriff der partiellen Oxidation soll in dieser Schrift auch die partielle Ammonoxidation, d.h., eine partielle Oxidation im Beisein von Ammoniak, umfassen), die oxidative Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen (vgl. z.B. DE-A 2351151), die Umsetzung von Propan zu Acrylnitril oder zu Acrolein und/oder Acrylsäure (vgl. z.B. DE-A 10131297, EP-A 1090684, EP-A 608838, DE-A 10046672, EP-A 529853, WO 01/96270 und DE-A 10028582) etc..

20 Bei den für solche Reaktionen zu verwendenden Katalysatoren handelt es sich normalerweise um Festkörper.

Besonders häufig handelt es sich bei den zu verwendenden Katalysatoren um feste Oxidmassen oder Edelmetalle (z.B. Ag). Die katalytisch aktive Oxidmasse kann neben Sauerstoff lediglich ein anderes Element oder mehr als ein anderes Element (Multielementoxidmassen) enthalten. Besonders häufig kommen als katalytisch aktive Oxidmassen solche zur Anwendung, die mehr als ein metallisches, insbesondere übergangsmetallisches, Element umfassen. In diesem Fall spricht man von Multimetallocidmassen.

30 Aufgrund des in der Regel ausgeprägt exothermen Charakters der meisten heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidationen organischer Verbindungen mit molekularem Sauerstoff werden die Reaktionspartner üblicherweise mit einem sich unter den Bedingungen der gasphasenkatalytischen Partialoxidation im wesentlichen inertem Gas verdünnt, das mit seiner Wärmekapazität frei werdende Reaktionswärme zu absorbieren vermag und die Reaktionsgeschwindigkeit günstig beeinflusst.

Eines der häufigsten mitverwendeten inerten Verdünnungsgase ist molekularer Stickstoff, der automatisch immer dann zur Anwendung kommt, wenn als Sauerstoffquelle für die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation Luft verwendet wird.

5 Ein anderes vielfach mitverwendetes inertes Verdünnungsgas ist wegen seiner allgemeinen Verfügbarkeit Wasserdampf. Vielfach wird auch Kreisgas als inertes Verdünnungsgas mitverwendet (vgl. z.B. EP-A 1180508). Als Kreisgas wird das Restgas bezeichnet, das nach einer einstufigen oder mehrstufigen (bei der mehrstufigen heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation organischer Verbindungen wird die Gasphasen-Partialoxidation im Unterschied

10 zur einstufigen heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation nicht in einem, sondern in wenigstens zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren durchgeführt, wobei zwischen aufeinanderfolgenden Reaktoren Oxidationsmittel ergänzt werden kann; die Mehrstufigkeit wird insbesondere dann angewendet, wenn sich die Partialoxidation in aufeinanderfolgenden Schritten vollzieht; in diesen Fällen ist es häufig zweckmäßig, sowohl den Katalysator als auch die sonstigen Reaktionsbedingungen an den jeweiligen Reaktionsschritt optimierend anzupassen, und den Reaktionsschritt in einem eigenen Reaktor, in einer separaten Reaktionsstufe durchzuführen; sie kann aber auch dann angewendet werden, wenn aus Gründen der Wärmeabfuhr oder aus anderen Gründen (vgl. z.B. DE-A 19902562) der Umsatz auf mehrere hintereinandergeschaltete Reaktoren verschmiert wird; ein Beispiel für eine häufig zweistufig durchgeführte heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation ist die Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure; in der ersten Reaktionsstufe wird das Propylen zum Acrolein, und in der zweiten Reaktionsstufe das Acrolein zur Acrylsäure oxidiert; in entsprechender Weise wird auch häufig die Methacrylsäureherstellung, meist ausgehend von iso-Buten, zweistufig durchgeführt; beide vorgenannten Partialoxidationen können bei Verwendung geeigneter Katalysatorbeschickungen aber

20 auch einstufig (beide Schritte in einem Reaktor) durchgeführt werden) heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation wenigstens einer organischen Verbindung dann verbleibt, wenn man aus dem Produktgasgemisch das Zielprodukt mehr oder weniger selektiv (z.B. durch Absorption in ein geeignetes Lösungsmittel) abgetrennt hat. Im Regelfall besteht es überwiegend aus den für die Partialoxidation verwendeten inerten Verdünnungsgasen sowie aus bei der Partialoxidation üblicherweise als Nebenprodukt gebildetem Wasserdampf und durch unerwünschte vollständige Neben-Oxidation gebildeten Kohlenoxiden. Teilweise enthält es noch geringe Mengen an bei der Partialoxidation nicht verbrauchtem Sauerstoff (Restsauerstoff) und/oder an nicht umgesetzten organischen Ausgangsverbindungen. Üblicherweise wird nur eine Teilmenge des Restgases als Kreisgas verwendet. Die verbleibende Restgasmenge wird normalerweise verbrannt.

25

30

35

Die Durchführung einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation erfolgt normalerweise an einem Katalysatorfest- oder in einem Katalysatorwirbelbett.

Dazu wird das Reaktionsgasausgangsgemisch, das im wesentlichen aus der wenigstens einen organischen Vorläuferverbindung, molekularem Sauerstoff (gegebenenfalls Ammoniak im Fall einer Ammonoxidation) und inertem Verdünnungsgas (einschließlich gegebenenfalls Kreisgas)

5 besteht, in der Regel bei erhöhter Temperatur (in der Regel einige hundert °C, üblicherweise 100 bis 600°C) durch die Katalysatorbeschickung geführt. Die chemische Umsetzung erfolgt während der Kontaktzeit an der Katalysatoroberfläche.

Wie bei der Kreisgasbildung bereits erwähnt, wird aufgrund zahlreicher im Verlauf der katalytischen Gasphasenpartialoxidation erfolgender Parallel- und Folgereaktionen sowie aufgrund der

10 in der Regel mitzuverwendenden inerten Verdünnungsgase (unter besonderen Umständen kann auch die wenigstens eine organische Vorläuferverbindung als inertes Verdünnungsgas fungieren; nämlich dann, wenn sie im Reaktionsgasausgangsgemisch relativ zum in selbigem enthaltenem molekularen Sauerstoff im Überschuss vorliegt) bei einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenpartialoxidation keine reine organische Zielverbindung sondern ein Reaktionsgasgemisch erhalten, aus welchem das Zielprodukt abgetrennt werden muss.

Bildet der Bereich der Gasphasenoxidation die eigentliche Reaktionszone, wird das Produktgasgemisch zum Zweck der Zielproduktabtrennung normalerweise einer sogenannten Aufarbei-

20 tungszone zugeführt, in welcher diese Abtrennung erfolgt.

In typischer Weise (z.B. im Fall von Acrylsäure und im Fall von Methacrylsäure) erfolgt die Zielproduktabtrennung aus dem Produktgasgemisch über extraktive, fraktionierend kondensierende und/oder rektifikative Trennverfahren in trennwirksame Einbauten enthaltenden Trennkolonnen,

25 durch die das Produktgasgemisch durchgeführt wird (vgl. z.B. EP-A 1 041 062, EP-A 778 255, EP-A 695 736, DE-A 19 501 325 und EP-A 925 272). Das dabei verbleibende Restgas wird, wie bereits beschrieben, bei Bedarf als Kreisgas zur Verdünnung des Reaktionsgasausgangsgemischs mitverwendet.

30 Zur Förderung des Reaktionsgemisches durch die Katalysatorbeschickung der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation sowie durch die sich daran anschließende Aufarbeitung bedarf es eines Druckunterschiedes zwischen Reaktoreingang und Restgasausgang.

Dieser Druckunterschied wird in der Praxis üblicherweise dadurch erzeugt, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch vorab seines Eintritts in den Oxidationsreaktor auf einen gegenüber dem

35 Luftdruck der Umgebung erhöhten Druck eingestellt wird. Diese Drücke betragen in typischer Weise 0,2 bis 5 barü (ü steht für Überdruck gegenüber gewöhnlichem Atmosphärendruck), häufiger 0,5 bis 4,5 barü, und vielfach 1 oder 2 bis 4 barü. Hohe Drücke werden dabei insbesondere

dann benötigt, wenn der zu fördernde Gasvolumenstrom groß ist, (z.B. bei Hochlastfahrweisen, wie sie in den DE-A 19927624, DE-A 19948248, DE-A 19948241, DE-A 19910508 und

DE A 19910506 beschrieben sind) da letzteres bei gegebenem Reaktor und gegebener Aufarbeitungsvorrichtung auch einen erhöhten Druckverlust bei der Förderung durch die Katalysator-

5 beschickung, gegebenenfalls mit Füllkörpern beschickte Zwischen- und/oder Nachkühler sowie die Aufarbeitungsapparate bedingt.

Während die partiell zu oxidierende organische Vorläuferverbindung in der Praxis häufig flüssig gelagert wird, bei Normaldruck und Normaltemperatur aber meist gasförmig ist, genügt in der

10 Regel einfaches Verdampfen, um die partiell zu oxidierende organische Vorläuferverbindung auf Reaktoreingangsdruck zu bringen. Als inertes Verdünnungsgas mitzuverwendender Wasserdampf steht aus den unterschiedlichsten Quellen meistens ebenfalls mit ausreichendem überatmosphärischem Druck zu Verfügung.

15 Dies trifft in aller Regel jedoch wenigstens nicht für die Sauerstoffquelle (z.B. Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft), das Kreisgas (es weist normalerweise den Reaktoreingangsdruck abzüglich des Druckverlustes auf dem Weg durch die Oxidations- und durch die Aufarbeitungszone auf) und gegebenenfalls sonstige inerte Verdünnungsgase zu.

20 In der Praxis ist es daher normalerweise erforderlich, wenigstens eine Teilmenge der Bestandteile des Reaktionsgasausgangsgemisches mittel eines Verdichters von einem niederen Anfangsdruck auf einen höheren Enddruck (meist der Reaktoreingangsdruck) zu bringen (vgl. z.B. Fig. 1 der EP-A 990 636).

25 Dabei kann die Verdichtung dieser Bestandteile (z.B. die Sauerstoffquelle Luft und die Verdünnungsgasquelle Kreisgas) in räumlich getrennten Verdichtern oder in einem einzigen Verdichter erfolgen.

30 Die aus verschiedenen Quellen stammenden, im wesentlichen auf Reaktoreingangsdruck befindlichen (gebrachten) Teilmengen des Reaktionsgasausgangsgemisches werden dann aus getrennten Leitungen kommend zunächst meist in einem z.B. statischen Mischer (Raum mit Einbauten, die Turbulenzen erzeugen) vermischt, und nachfolgend gegebenenfalls auf Eingangstemperatur erwärmt und dann dem Oxidationsreaktor zugeführt (der Eintritt der Einzelgas in die dem statischen Mischer zugeführte Leitung wird dabei in zweckmäßiger Weise häufig so gewählt, dass das Entstehen explosiver Mischungen vermieden wird (im Fall einer Partialoxidation von Propylen zu z.B. Acrolein und/oder Acrylsäure könnte diese Eintrittsabfolge in zweckmäßiger Weise z.B. zunächst Kreisgas und/oder Dampf, dann Roh-Propen und dann Luft lauten)).

Problematisch ist, dass in die meisten heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidationen (z.B. in alle Eingangs zitierten) wenigstens eine, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisende chemische Verbindung involviert ist.

5

Diese kann z.B. die partiell zu oxidierende organische Vorläuferverbindung (z.B. Butadien, Propylen, iso-Buten, Acrolein, Methacrolein), oder das Zielprodukt (z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril) oder ein Zwischenprodukt sein.

10 Vor allem das Kreisgas enthält in der Regel wenigstens eine, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisende chemische Verbindungen.

Dies ist insofern nicht völlig unkritisch, als wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisende chemische Verbindungen in der Regel eine ausgeprägte Neigung zu unerwünschter radikalischer Polymerisation aufweisen. Diese Polymerisationsneigung ist in kondensierter Phase nochmals erhöht, und kann durch darin enthaltene Verunreinigungen zusätzlich gefördert werden, weshalb zu komprimierende Gase, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung enthaltende Bestandteile aufweisen, vorab ihrer Zufuhr zu einem Kompressor häufig erhitzt werden (vgl. Seite 6, Zeilen 5 und 6 der EP-A 990 636), um unerwünschte Tröpfchenbildung beim Komprimieren weitgehend auszuschließen.

15 20

Im kontinuierlichen Betrieb einer Produktionsanlage können jedoch weder eine solche unerwünschte Tröpfchenbildung noch polymerisationsfördernde Verunreinigungen völlig ausgeschlossen werden.

25

Ein weiteres Problemfeld bilden mögliche feste und/oder flüssige Verunreinigungen in den verschiedenen Bestandteilen des Reaktionsgasausgangsgemisches (z.B. Staub in der als Sauerstoffquelle verwendeten Luft), die sich abscheiden können.

30

Prinzipiell können zum Verdichten von Gasen Verdichter unterschiedlichster Art eingesetzt werden. Beispielhaft aufgeführt seien Verdrängungsverdichter (z.B. Hubkolbenverdichter, Schraubenverdichter und Drehkolbenverdichter), Strömungsverdichter (z.B. Turboverdichter, Kreiselverdichter, Axialverdichter und Radialverdichter) und Strahlverdichter.

35

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand angesichts der vorgenannten Sachverhalte darin, ein Verfahren zur Herstellung wenigstens einer organischen Verbindung durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation wenigstens einer organischen Vorläuferverbindung in einem mit Katalysator beschichteten Reaktor, bei dem wenigstens eine Teilmenge der Bestandtei-

le des Reaktionsgasausgangsgemisches mittels eines Verdichters von einem niederen Anfangsdruck auf einen höheren Enddruck gebracht wird zur Verfügung zu stellen, bei dem der Verdichter so gewählt wird, dass er von den geschilderten Problemen weitgehend unbeeinträchtigt betrieben werden kann.

5

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung wenigstens einer organischen Verbindung durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation wenigstens einer organischen Vorläuferverbindung in einem mit Katalysator beschickten Reaktor, bei dem wenigstens eine Teilmenge der Bestandteile des Reaktionsgasausgangsgemisches mittels eines Verdichters von einem niederen Anfangsdruck auf einen höheren Enddruck gebracht wird, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Verdichter ein Radialverdichter verwendet wird.

10

15 Besonders eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren dann, wenn die wenigstens eine zu verdichtende Teilmenge der Bestandteile des Reaktionsgasausgangsgemisches wenigstens eine, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisende chemische Verbindung und/oder Luft enthält.

20

Die Funktionsweise eines Radialverdichters lässt sich wie folgt verdeutlichen (vgl. Fig. 1). Er besteht im Prinzip aus einem Gehäuse (a) und wenigstens einem in selbigem rotierenden Laufrad (b), das mit Schaufeln (c) versehen ist (vgl. auch Fig. 4). Das zu verdichtende Gas tritt axial durch einen Saugstutzen (d) ein. Es wird durch die Fliehkraft mittels des rotierenden Laufrades (geschlossene Scheibe mit Schaufeln) radial nach außen gelenkt und vom Laufrad auf diesem Weg auf hohe Geschwindigkeit beschleunigt. Das Gehäuse hat die Aufgabe, das Gas aufzufangen, damit es gesammelt durch die Druckausgänge (f) weitergeleitet werden kann. Das Gehäuse hat gleichzeitig die Aufgabe, Bewegungsenergie in Druck umzuwandeln. Dazu wird in der Regel ausgenutzt, dass eine Querschnittsvergrößerung die Geschwindigkeit des Gases herabsetzt und dadurch einen Druckanstieg bewirkt. Zur Querschnittsvergrößerung sind unterschiedliche konstruktive Ausführungen des Gehäuses möglich. Bei einstufigen Verdichtern oder hinter der letzten Stufe mehrstufiger Verdichter kommen häufig Spiralgehäuse zur Anwendung. Dieses 25 umschließt das Laufrad in Spiralform (e). Der Querschnitt erweitert sich in Richtung auf den Druckausgang (siehe zunehmende Kreisradien in Figur 2). Das durchfließende Gas wird dadurch verlangsamt, was eine gleichzeitige Druckzunahme bedeutet.

30

35 Anstelle der Spirale können, besonders bei mehrstufigen Verdichtern, auch feststehende Leiträder (g) verwendet werden. Das Leitrad ist im Gehäuse eingebaut und als Ringraum ausgebildet. Es umschließt das Laufrad. Im Leitrad sind Leitschaufeln (h) angeordnet, die zueinander sich nach außen hin stetig erweiternde Kanäle bilden (Fig.3). Bei dieser Ausführung wird das Gas nicht direkt in das Gehäuse geschleudert, sondern es durchfließt zunächst die Schaufelkanäle

des Leitrad. Durch die Erweiterung in Fließrichtung bewirken sie wiederum eine Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit und den dadurch bedingten Druckaufbau.

Die Richtung der Leitradkanäle ist der Richtung der Laufradkanäle normalerweise entgegengesetzt und entspricht am inneren Umfang des Leitrad der Richtung der Austrittsgeschwindigkeit des Fördergases aus dem Laufrad. Eine weitere Aufgabe des Leitrades ist es, bei zweistufigen Radialverdichtern das Fördergas zu sammeln und zum Eingang der zweiten Stufe zu führen.

Im Gegensatz zum Laufrad gemäß Fig. 4, können auch Laufräder gemäß Figur 5 eingesetzt werden. Die Schaufelkanäle werden hierbei dem Prinzip nach einfach durch eine zweite Voll- oder Teilscheibe abgedeckt (im ersten Fall besitzt sie in der Mitte eine Öffnung).

Selbstverständlich kann auch eine Kombination von Leitrad und Spiralgehäuse angewendet werden. Das heißt, das Fördergas wird erst im Leitrad gesammelt, bevor es ins Spiralgehäuse gelangen kann.

Während bisher im wesentlichen nur auf den eigentlichen Verdichterraum eingegangen wurde, soll nachfolgend noch auf den Antrieb eingegangen werden. In der Regel treiben schnelllaufende Kraftmaschinen wie Elektromotoren, Gasturbinen, Verbrennungsmotoren oder Dampfturbinen das Laufrad in direkter Kupplung an. Die Kupplung wird normalerweise durch eine Antriebswelle bewerkstelligt.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind jedoch Getriebe-Radialverdichter. In diesem Fall sind Laufrad und Kraftmaschine nicht mehr durch eine einzige Antriebswelle direkt gekuppelt. Vielmehr wird über eine mechanische Einrichtung (das Getriebe) die Drehbewegung der kraftmaschinengetriebenen Antriebswelle auf die das Laufrad drehende Verdichter- oder Abtriebswelle übertragen, wobei die Drehzahlen von Antriebswelle und Abtriebswelle in der Regel verschieden sind. Letzteres ermöglicht es, den Verdichterwirkungsgrad optimiert zu betreiben (mit minimiertem Energieverbrauch kann eine vorgegebene Gasmenge vom jeweiligen niederen Anfangsdruck auf den jeweiligen höheren Enddruck gebracht werden). Zum Einsatz kommen sowohl einseitig als auch beidseitig gelagerte Laufräder. Letztere sind aufwendiger in der Konstruktion, aber weniger empfindlich gegen Verschmutzung.

Typische Förderströme des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen bei 30 000 Nm<sup>3</sup>/h bis 35 200 000 Nm<sup>3</sup>/h. Dabei korrelieren, auf der Grundlage einer Verwendung von Reaktoren und Katalysatorbeschickungen wie im Stand der Technik, z. B. in der DE-A 4431957 und in der DE-A 4431949 beschrieben, Förderströme von 100 000 Nm<sup>3</sup>/h häufig mit angewandten Reaktoreingangsdrucken von etwa 2 barü, Volumenströme von 200 000 Nm<sup>3</sup>/h mit angewandten

Reaktoreingangsdrucken von etwa 3,3 barü, Volumenströme von 50 000 Nm<sup>3</sup>/h mit angewandten Reaktoreingangsdrucken von etwa 1,7 barü und Volumenströme von 30 000 Nm<sup>3</sup>/h mit angewandten Reaktoreingangsdrucken von etwa 200 mbarü.

- 5 Mehrstufige Radialverdichter weisen eine der Stufenzahl entsprechende Anzahl von hintereinander angeordneten Laufrädern auf. In ihnen liegt vom Prinzip her eine Hintereinanderschaltung von Verdichtungen vor. Erfindungsgemäß typisch sind 1- bis 3-stufige Radialverdichter. Da in der Regel mit zunehmender Drehzahl des Laufrades der resultierende Druck zunimmt, erlaubt ein mehrstufiger Radialverdichter bezüglich des gewünschten Enddruckes eine Laufrad-Drehzahl-Begrenzung. Diese Laufrad-Drehzahl-Begrenzung ist in der Praxis deshalb von Bedeutung, weil in Abhängigkeit vom verwendeten Material sicherheitstechnisch maximal zulässige Laufradumfangsgeschwindigkeiten nicht überschritten werden dürfen.
- 10 Anstelle eines Radialverdichters könnte für das erfindungsgemäße Verfahren auch ein Axialverdichter eingesetzt werden. Diese kommen den Radialverdichtern am nächsten und unterscheiden sich von ersterem im wesentlichen nur dadurch, dass das Laufrad durch eine Schraube bzw. einen Propeller oder ein höherblättriges Propelleranalogon ersetzt ist. Da im Fall des Axialverdichters keine geschlossene Laufradscheibe mehr sondern quasi eine durchlässige Anordnung von in bestimmter Weise gekrümmten Leitschaufeln vorliegt, wird das zu verdichtende Gas nicht mehr radial abgelenkt, sondern strömt in axialer Richtung durch die gegebenenfalls mehrstufige Schrauben- bzw. Propelleranordnung. Üblicherweise fördern die rotierenden Propeller das zu verdichtende Gas dabei durch einen sich verengenden Raum. Hinter der letzten Stufe befindet sich zur Verwertung der Austrittsenergie normalerweise wieder ein Diffusor.
- 15 Um einen vorgegebenen Förderstrom von einem vorgegebenen Ausgangsdruck auf einen gewünschten Enddruck zu bringen, benötigen Axialverdichter normalerweise höhere Drehzahlen als Radialverdichter (unter der Voraussetzung gleicher Laufraddurchmesser). Als Ergebnis ausführlicher Untersuchungen hat sich jedoch erwiesen, dass Axialverdichter für das erfindungsgemäße Verfahren weniger geeignet sind, da polymere Ablagerungen an den Schrauben bzw. Propellern frühzeitig zu einem unruhigen Lauf und Wellenschwingungen führen.
- 20 Erfindungsgemäß bevorzugte Radialverdichter sind Getriebeturboverdichter des Typs VK und Einwellenverdichter MH4B, jeweils von der Fa. Siemens in DE-Duisburg. Besonders bevorzugt sind Radialverdichter mit Dralldrossel oder Drallregler.
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich selbstredend auch für Verfahren der heterogen katalysierten Partialoxidation, in die keine wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisende chemische Verbindung involviert ist (z. B. Xylol zu Phthalsäureanhydrid).
- 30

Vor allem eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für eine zweistufige katalytische Gasphasenpartialoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff zu Acrylsäure.

5 Die Durchführung dieser Gasphasenpartialoxidation kann z.B. wie in den in der DE-A 10232748 beschriebenen Varianten vorgenommen werden.

D.h., die Durchführung des ersten Schrittes, vom Propylen zum Acrolein, kann z.B. in einem Einzonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktor durchgeführt werden, wie ihn die DE-A 4431957 beschreibt. Als Sauerstoffquelle wird zweckmäßig Luft verwendet. Das zu verwendende Roh-Propylen kann Polymer grade Propylen oder Chemical grade Propylen sein, wie es dem Fachmann vertraut und z.B. in der DE-A 10232748 beschrieben ist. Als inertes Verdünnungsgas wird bevorzugt Kreisgas und/oder Wasserdampf mitverwendet.

15 Üblicherweise wird bei einem Propen : Sauerstoff : indifferente Gase (einschließlich Wasserdampf) Volumen (NI)-Verhältnis von 1 : (1,0 bis 3,0) : (5 bis 25) gearbeitet.

Die Gesamtraumbelastung beträgt vorzugsweise 1500 bis 4000 NI/l/h, häufig 1500 bis 3000 NI/l/h. Die Propenlast beträgt typisch 90 bis 250 NI/l (Katalysatorbeschickung) /h, häufig 90 bis 150 NI/l/h.

Zur Durchführung des zweiten Schrittes, vom Acrolein zur Acrylsäure, kann das Produktgasgemisch der ersten Stufe, gegebenenfalls nach Zwischenkühlung und Sekundärluftzufuhr, unmittelbar einem weiteren Einzonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktor zugeführt werden, wie er in der DE-A 4431949 beschrieben ist.

In der Regel ist das Beschickungsgasgemisch einer solchen zweiten Stufe wie folgt zusammengesetzt: Acrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas-Volumenverhältnis (NI) von 1 : (1 bis 3) : (0 bis 20) : (3 bis 30).

30 Die Gesamtraumbelastung liegt vorzugsweise bei 1000 bis 4000 NI/l/h, häufig bei 1000 bis 2500 NI/l/h. Die Acroleinlast beträgt typisch 80 bis 250 NI/l/h, häufig 80 bis 170 NI/l/h.

Selbstredend könnte aber auch ein wie in der DE-A 19836792 beschriebener Rohrbündelreaktor für beide Reaktionsstufen verwendet werden.

Die Beschickung der Reaktionsrohre der beiden Stufen mit Katalysator kann z.B. wie in der DE-A 4431957 und in der DE-A 4431949 beschrieben durchgeführt werden.

Die Erststufenbeschickung könnte aber auch gemäß der EP-A 1005908 und die Zweistufenbeschickung gemäß der EP-A 1071507 vorgenommen werden. Selbstverständlich kann aber auch wie in der DE-A 10232748 beschrieben beschickt werden.

5

Die Acrylsäureabtrennung aus dem Produktgasgemisch sowie die Kreisgasbildung kann z.B. wie in der EP-A 982287, der EP-A 982289, der DE-A 19924532, der DE-A 10115277, der DE-A 19606877, der DE-A 19740252, der DE-A 19627847, der DE-A 10053086, der EP-A 982288, der DE-A 19627847, der WO 97/48669 und der EP-A 925272 vorgenommen

10 werden.

Eine typische Kreisgaszusammensetzung lautet:

0 – 0,1 Vol.-% sonstige, z.B. Diphenyl, Diphenylether und/oder Dimethylphthalat,

15 &gt; 0 – 0,1 Vol.-% Acrylsäure,

&gt; 0 – 0,1 Vol.-% Acrolein,

3 – 5 Vol.-% Sauerstoff,

1 – 15 Vol.-% Wasserdampf (häufig 1 bis 5 Vol.-%),

&gt; 0 – 3 Vol.-% Kohlenmonoxid,

20 &gt; 0 – 8 Vol.-% Kohlendioxid,

0 – 2 Vol.-% Propan,

0,1 – 0,5 Vol.-% Propylen und

75 – 95 Vol.-% Stickstoff.

25 Die Verdichtung des Kreisgases und der Luft kann in zwei getrennten Verdichtern, die mit zwei getrennten Motoren angetrieben werden, oder in zwei Verdichtern die mit einem Motor angetrieben werden oder in einem einzigen mit einem Motor angetriebenen Verdichter durchgeführt werden.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch auf alle anderen heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidationen angewendet werden, die Eingangs erwähnt wurden. In der Regel wird die zu verdichtende Teilmenge der Bestandteile des Reaktionsgasausgangsgemisches > 0 bis 0,5, häufig 0,01 bis 0,3 Vol.-% an wenigstens einer, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisenden chemischen Verbindung enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dann von Vorteil, wenn letztere Acrolein, Acrylsäure, Acrylnitril, Methacrolein, Methacrylsäure und/oder Methacrylnitril ist.

## 12

Beispiel und Vergleichsbeispiel („zweistufige heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Propylen zu Acrylsäure“)

## a) Beispiel

5

Das Reaktionsgasausgangsgemisch setzt sich zusammen aus

5,4 Vol.-% chemical grade Propylen,

52,5 Vol.-% Luft (Primärluft), und als

10 Restmenge Kreisgas.

Abmessung der Kontaktrohre in beiden Stufen:

15 3200 mm Länge,

25 mm Innendurchmesser,

30 mm Aussendurchmesser, und

2,5 mm Wandstärke.

## 1. Kontaktrohrbeschickung der ersten Stufe (in Gasströmungsrichtung):

20

50 cm Vorschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 7 mm x 4 mm (Außen-durchmesser x Länge x Innendurchmesser);

25

100 cm Katalysatorbeschickung mit einem homogenen Gemisch aus 30 Gew.-% an Steatit-Ringen der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) und 70 Gew.-% Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 10046957; 170 cm Katalysatorbeschickung mit ringförmigem (5 mm x 3 mm x 2 mm = Außen-durchmesser x Länge x Innendurchmesser) Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 10046957.

30

Temperatur des umgebenden Salzbades: 337°C.

## 2. Zwischenkühler

35

Indirekter Kühler, den das Produktgasgemisch mit 250°C verlässt. Anschließend wird ihm komprimierte Luft (Sekundärluft) einer Temperatur von 140°C zugemischt.

## 3. Kontaktrohrbeschickung der zweiten Stufe (in Gasströmungsrichtung):

20 cm Vorschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 7 mm x 4 mm (Außen-durchmesser x Länge x Innendurchmesser).

5 100 cm Katalysatorbeschickung mit homogenem Gemisch aus 30 Gew.-% Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) und 70 Gew.-% Schalenkatalysator gemäß Herstellungsbeispiel 5 der DE-A 10046928; 200 cm Katalysatorbeschickung mit ringförmigem (ca. 7 mm x 3 mm x 4 mm) Schalenkatalysator gemäß Herstellungsbeispiel 5 der DE-A 10046928.

10 Temperatur des umgebenden Salzbades: 265°C.

Gemäß Ausführungsbeispiel der DE-A 19501325 wird aus dem Produktgasgemisch der zweiten Stufe mittels eines Gemisches enthaltend 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat die Acrylsäure absorptiv abgetrennt und zu einer rohen Acrylsäure der Reinheit  $\geq$  99,3 Gew.-% weitergereinigt. Das verbleibende nicht absorbierte Produktgas wird weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten davon, insbesondere Wasser, Formaldehyd und Essigsäure durch Kondensation in einem Sauerwasser-Quench gemäß EP-A 925272 abzutrennen. Der verbleibende Gasstrom bildet die Kreisgasquelle.

15 20 Primärluftmenge: 750 Nl/h;  
Sekundärluftmenge: 275 Nl/h;  
Kreisgasmenge: 600 Nl/h; und  
chem. Grade Propylen: 77 Nl/h.

25 30 Menge an roher Acrylsäure: 400 g/h.

Primärluft, Sekundärluft und chemical grade Propylen werden Druckgasflaschen entnommen. Das Kreisgas wird mit einem Modellverdichter komprimiert und gefördert. Die Verdichtung erfolgt von 0,1 barü auf 1,2 barü (Reaktoreingangsdruck).

35 Modellverdichter: Einstufiger Radialverichter mit zur Hälfte geschlossenem Laufrad (ohne Änderung des Ergebnisses könnte auch ein offenes Laufrad gleichen Durchmessers verwendet werden) eines Durchmessers von 120 mm. Drehzahl = 1200 Umdrehungen je Minute. Maximale Förderleistung: 1,3 Nm<sup>3</sup>/h.

**b) Vergleichsbeispiel**

Wie das Beispiel, als Kreisgasverdichter wird jedoch ein dreistufiger Axialverdichter eingesetzt. Der Propellerdurchmesser beträgt 80 mm, die Drehzahl ist 2400 U/min. Maximale Förderleistung: 1,3 Nm<sup>3</sup>/h. Die Verdichtung erfolgt ebenfalls von 0,1 barü auf 1,2 barü.

Nach ca. 5 Wochen Betriebsdauer muss das Vergleichsbeispiel im Unterschied zum Beispiel wegen massiver Schwingungen der Welle und unrundem Lauf abgebrochen werden. Dies ist auf polymere Acrylsäureablagerungen auf dem Propeller zurückzuführen.

Solche Ablagerungen sind in etwa gleicher Menge auch auf dem Laufrad des Radialverdichters zu finden, wirken sich bei selbigem aber offensichtlich nicht so stark aus.

Entsprechende Ablagerungen würden z. B. bei der Abscheidung von in Frischluft enthaltenen Verunreinigungen wie z. B. Staub etc. entstehen, wenn die Luftversorgung nicht aus Druckgasflaschen sondern wie großtechnisch üblich mittels Außenluft erfolgt.

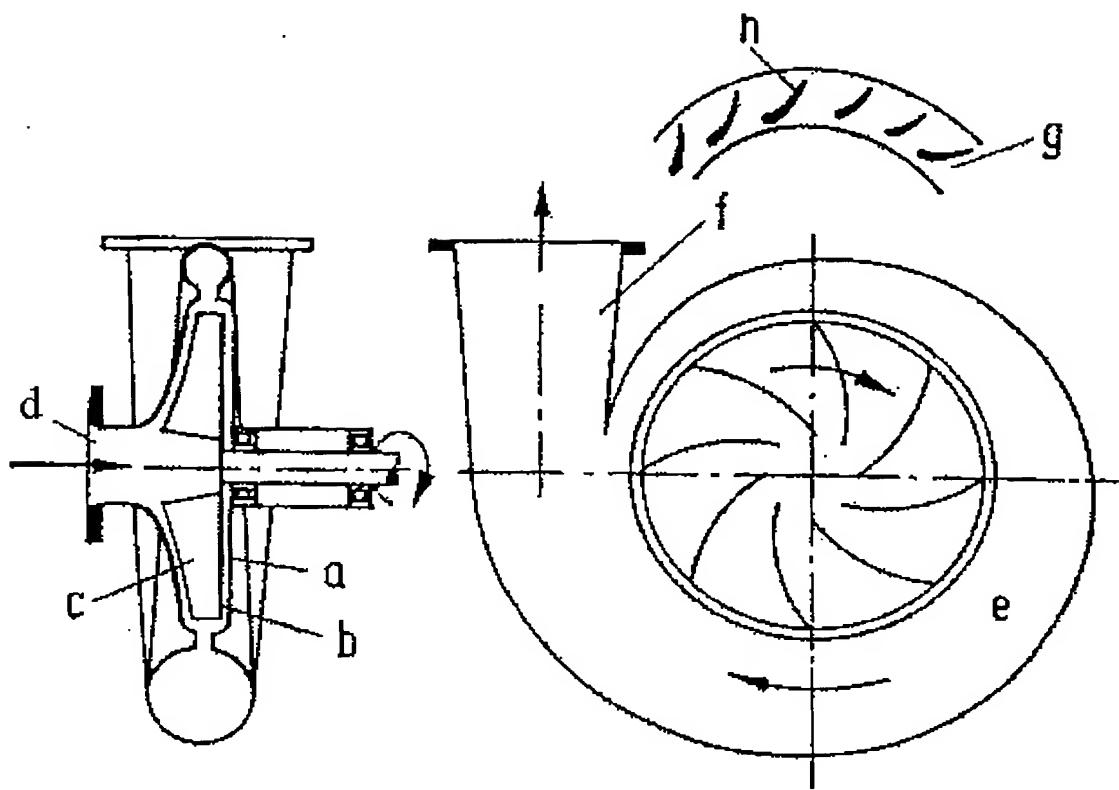
Verfahren zur Herstellung wenigstens einer organischen Verbindung durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation

Zusammenfassung

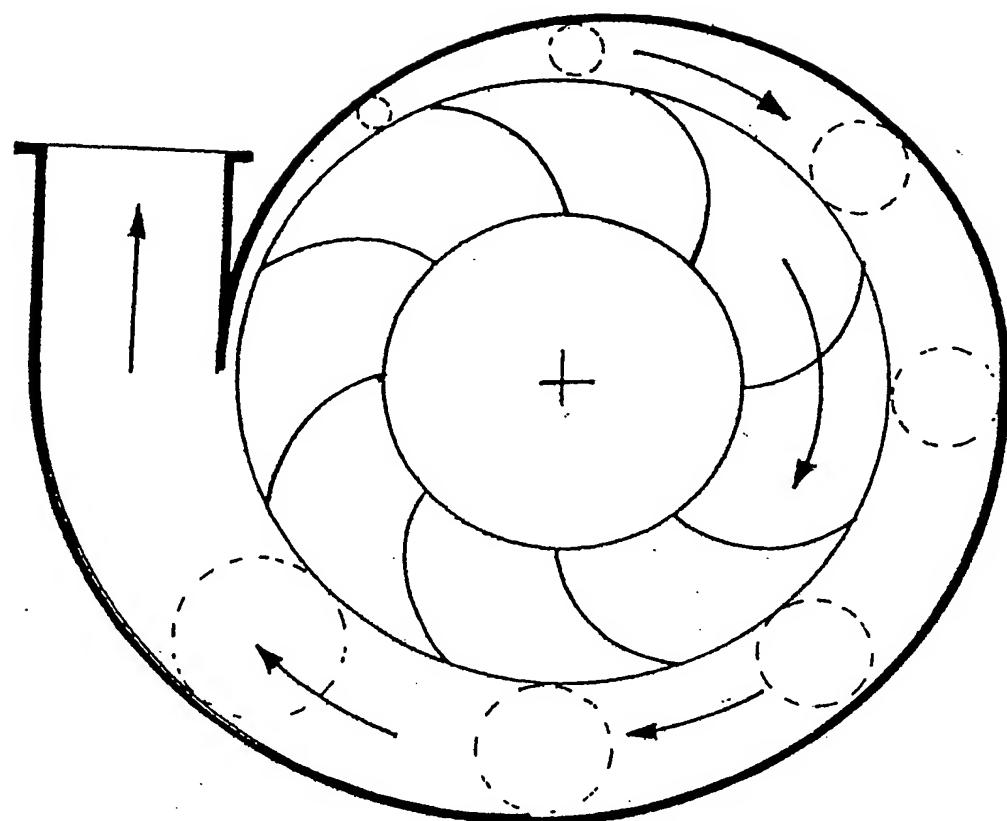
5

Verfahren zur Herstellung organischer Verbindungen durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Vorläuferverbindungen, wobei eine Teilmenge des Reaktionsgasausgangsgemisches mittels eines Radialverdichters von einem niederen Anfangsdruck auf einen höheren Enddruck gebracht wird.

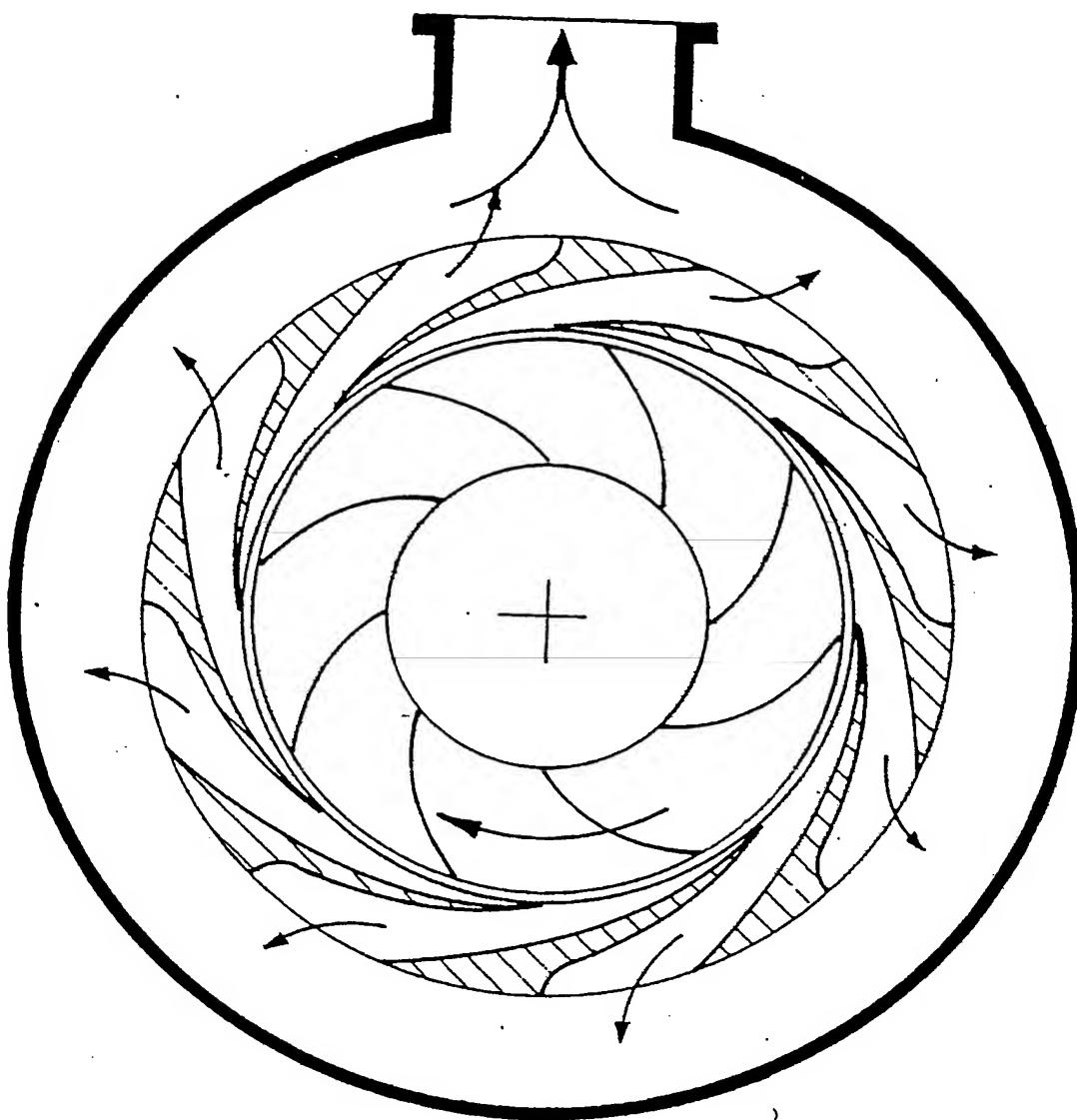
Figur 1



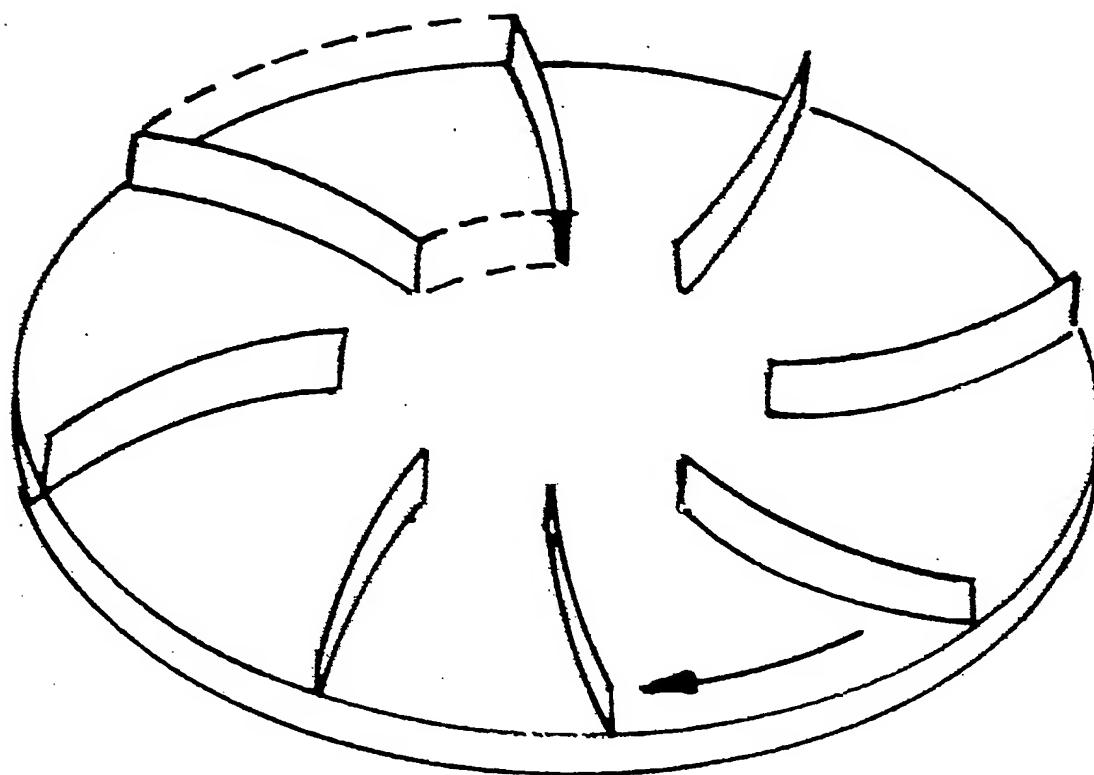
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5

